Eine Revision des Atomgewichtes des Urans. Analyse des Uranochlorids.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät Sektion II

der Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt von

Wolfgang Eugen Schilz

aus Pretoria (Südafrika)

Januar 1927

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

1927

Berichterstatter: Prof. Dr. Otto Hönigschmid

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Januar 1927

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7
Reinigung der Materialien 9
Darstellung des Uranochlorids 12
Analysenmethoden 15
Wage und Wägung 18
Resultate der Analysen 20
Zusammenfassung der Ergebnisse 26

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium des Staates zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Hönigschmid, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für die gütige Unterstützung und den jederzeit gern erteilten Rat meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Ebenso möchte ich Herrn Professor Dr. W. Prandtl herzlichst danken für das Uranmaterial, das er mir so freundlich zur Verfügung gestellt hat.

Zum Schlusse sage ich noch dem Herrn Assistent Dr. M. Linhard Dank für seine bereitwillige Hilfe bei den Vorversuchen dieser Arbeit.

W. E. Schilz.

München, Januar 1927.

Einleitung.

Die experimentell bestimmten Atomgewichte radioaktiver Elemente nehmen eine besondere Interesse für sich in Anspruch, weil sie es gestatten, die Zerfallstheorie von Rutherford und Soddy auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Unter den 43 Radioelementen eignen sich nur sehr wenige für derartige Bestimmungen, d. h. nur jene, die genügend lange Lebensdauer besitzen, um sich in wägbaren Mengen abscheiden zu lassen und die überdies noch frei von ihren Isotopen isolierbar sein müssen. Es kommen da, wenn nur die Uranreihe berücksichtigt wird, in Betracht: Uran, Radium und Radium G. Die für die Elemente experimentell ermittelten Atomgewichte stimmen nicht ganz mit den theoretisch berechneten überein, sie weisen vielmehr Diskrepanzen auf, für die wir keine Erklärung haben. Russel[1]) weist auf diese Diskrepanzen hin, und die einfachste Erklärung für dieselbe wäre die, daß zu mindestens das eine oder andere der in Betracht kommenden Atomgewichte ungenau bestimmt worden ist.

Folgende Atomgewichte stehen zur Diskussion:

$$U = 238{,}175\,, \quad Ra = 225{,}97\,, \quad RaG = 206{,}04\,.$$

Russel nimmt nun den experimentell für RaG gefundenen Wert als Basis und berechnet hiervon ausgehend die Atomgewichte von Radium und Uran zu 226,08 bzw. 238,09, wobei er den Massenverlust berücksichtigt, der durch die Energie an ausgesandter Strahlung verursacht wird. Diese Berechnungsart ist nicht glücklich gewählt, da das untersuchte RaG niemals ein Reinelement ist, sondern immer noch das isotope Endglied der Actiniumreihe enthalten muß, dessen Atomgewicht ganz unbekannt ist, abgesehen davon, daß niemals für die Abwesenheit von gewöhnlichem Blei ein Beweis erbracht werden kann.

Die Differenz zwischen Uran und Radium sollte 3×4.00, also 12.00 betragen, und die zwischen Radium und Radium G $5 \times 4.00 = 20.00$.

---

[1]) Russel in Nature 15. 11. 1924.

Tatsächlich beträgt sie aber im ersten Fall 12.205 und im zweiten 19.93.

Nimmt man das Atomgewicht von Ra = 225,97 als Basis, so berechnet sich für Uran 237,98, während der gefundene Wert tatsächlich 0,195 höher ist. Diese Differenz ließe sich durch die Annahme erklären, daß dem U I noch ein Isotop mit höherem Atomgewicht beigemischt sei. Nach einem solchen Uranisotop wurde bisher stets vergeblich gesucht, und wenn auch die Möglichkeit seiner Existenz bestehen bleibt, so sprechen nach Russels[2]) Meinung die bisherigen Versuchsergebnisse gegen eine solche Konzentration desselben im gewöhnlichen Uran, die dessen Atomgewicht um mehr als 0,03 Einheiten steigern könnte. Somit bleibt noch immer eine Differenz von 0,165 Einheiten, für welche derzeit keine Erklärung gegeben werden kann, vorausgesetzt, daß die beiden Atomgewichte von Radium und Uran richtig bestimmt sind, eine Frage, die nur durch Neubestimmungen beantwortet werden könnte, so daß Russels Forderung nach einer Revision dieser Atomgewichtswerte als berechtigt erscheinen muß.

Wenn man die Frage diskutieren will, welcher von den beiden Atomgewichtswerten als der besser fundierte erscheint, so könnte man zugunsten des Radiums anführen, daß durch Analysen von zwei Verbindungen n. l. des Chlorids und des Bromids bestimmt worden ist, während von Uran nur eine Verbindung n. l. das Urantetrabromid analysiert wurde. Da von den beiden Elementen das Uran leichter zugänglich ist, unternahm ich auf Veranlassung von Prof. Dr. Otto Höningschmid eine Neubestimmung seines Atomgewichtes durch Analyse des Tetrachlorids, über welche im nachstehenden berichtet werden soll.

---

[2]) loc. cit.

Reinigung der Materialien.

Wasser.

Das für die Untersuchung verwendete Wasser wurde aus dem destillierten Wasser des Laboratoriums durch weitere zweimalige Destillation, und zwar zuerst mit alkalischem Permanganat und ein zweites Mal mit etwas Kaliumbisulfat dargestellt, wobei zur ersten Destillation ein Glaskühler und bei der zweiten ein solcher aus Blockzinn zur Kondensation Verwendung fand, der ohne Stopfen oder andere Verbindung direkt in den verengten Hals des Destillationskolbens eingesetzt wurde; gesammelt wurde das Destillat in gedämpften Glaskolben aus Jenaglas. Das so erhaltene Wasser erwies sich im Nephelometer als vollkommen halogenfrei.

Salpetersäure.

Konzentrierte reinste Salpetersäure des Handels wurde mittels eines Quarzkühlers destilliert, wobei die erste Hälfte des Destillats verworfen und nur jener Teil gesammelt wurde, der sich als halogenfrei erwies.

Chlor.

Das Chlor wurde einer Stahlflasche der Badischen Anilin- und Sodafabrik entnommen. Es war garantiert frei von den anderen Halogenen und von Sauerstoff. Obwohl es sich als sorgfältig getrocknet erwies, wurde es doch zur Sicherung gegen Feuchtigkeit nochmals getrocknet, wie später beschrieben wird.

Silber.

Reinstes Silber der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt wurde in reiner Salpetersäure gelöst und fünfmal durch Fällung der konzentrierten wässerigen Lösung mit konzentrierter Salpetersäure umkristallisiert. Dann wurde es mit reinster Salzsäure gefällt und das Silberchlorid mit Formalin in alkalischer Lösung reduziert. Das gewaschene reine Silberpulver wurde in der Gebläseflamme geschmolzen. Die so erhaltenen großen Silberreguli dienten als Anode zur elektro-

lytischen Abscheidung des Silbers aus einem Elektrolyten von reinstem Silbernitrat, der durch Auflösen eines der Reguli hergestellt wurde. Das kristallisierte Elektrolytsilber wurde im Wasserstoffstrome auf Kalkschiffchen geschmolzen, die kleinen Reguli mit Salpetersäure geätzt, sorgfältigst gewaschen und bei 400° C. getrocknet.

Wasserstoffsuperoxyd.

Mercks Perhydrol erwies sich beim Eindampfen als rückstandfrei, ist auch frei von Schwefelsäure und Halogen und war somit ohne weitere Reinigung anwendbar. Es wurde auf das zehnfache verdünnt und der Gehalt dieser etwa dreiprozentigen Lösung durch Titration mit Permanganat genau ermittelt.

Stickstoff.

Es wurde in Stahlzylindern komprimierter Stickstoff verwendet, der ca. 0.05% Sauerstoff enthielt; um ihn von diesem zu befreien, wurde er bei dunkler Rotglut über eine Kupfernetzspirale von 40 cm Länge geleitet.

Zuckerkohle.

Reinste Saccharose (Kahlbaum) wurde in einer Platinschale verkohlt; dann wurde sie in einer reinen Achatschale feinst zerrieben und nun in einem Quarzrohre im Chlorstrome solange auf helle Rotglut erhitzt, als noch Chlor von der Kohle unter Bildung von Chlorwasserstoff aufgebraucht wurde. Die Erhitzung wurde dann im reinen Stickstoffstrome so lange fortgesetzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr abgegeben wurde. Durch diese Behandlung wurde die Kohle von allen Verunreinigungen befreit, die etwa bei der Darstellung des Uranochlorids in Form flüchtiger Chloride abgegeben werden könnten. Die Kohle verbrannte vollkommen rückstandsfrei.

Ammoniak.

Das reinste konzentrierte Ammoniak des Handels wurde durch einen Platinkühler einmal destilliert und in reinstes Wasser unter Kühlung eingeleitet.

Uranmaterial.

Es wurden zwei Uranpräparate verschiedener Provenienz verwendet, die in der Folge mit A und B bezeichnet werden.

Das Uranpräparat A wurde mir freundlichst von Prof. Hönigschmid zur Verfügung gestellt und war folgendermaßen gereinigt.

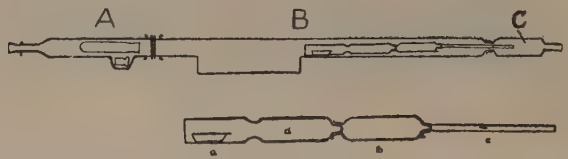
Reinstes Uranylnitrat des Handels wurde in verdünnter Lösung mit Ammoniak gefällt, das Uranat durch Dekantation gewaschen, in Salzsäure gelöst und in diese Lösung Schwefelwasserstoff in der Wärme bis zur Sättigung eingeleitet. Der entstandene kleine Niederschlag und der ausgeschiedene Schwefel wurden abfiltriert, das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert und mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag wieder gelöst war. Die Lösung wurde von den eventuell abgeschiedenen Sesquioxyden abfiltriert, hierauf mit Salzsäure das Carbonat zersetzt, mit Ammoniak neutralisiert und nun mit reinem Schwefelammon das Uranylsulfid gefällt. Dieses wurde einige Male mit verdünnter Lösung von Schwefelammonium gewaschen, das Waschwasser durch Dekantation und Filtration möglichst entfernt und schließlich der Sulfidniederschlag in Salpetersäure gelöst. Durch Konzentrierung der Lösung wurde das Uranylnitrat zur Kristallisation gebracht; aus der konzentrierten Lösung dieses Nitrats mittels reinster Oxalsäure, das Oxalat gefällt, in Platintrichter durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit und in Platinschalen im elektrischen Muffelofen kalziniert. Das so erhaltene Oxyd wurde mit ganz verdünnter Salzsäure ausgekocht, um etwa vorhandene Alkalisalze zu entfernen. Durch Auflösen des Oxyds in Salpetersäure wurde wieder Uranylnitrat hergestellt und dieses achtmal in Platinschalen mit verdünnter Salpetersäure kristallisiert und jedesmal in Platintrichter zentrifugiert. Das sicherlich schon ganz reine Nitrat wurde entsprechend einer Vorschrift von P. Lebau im Phosphorpentoxydvakuum bis zum Dihydrat entwässert und dieses in absolutem Äther gelöst, wobei gar kein Rückstand blieb und auch keine Schichtenbildung erfolgte, wie es sonst beim Hexahydrat geschieht. Aus der mit Wasser versetzten ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und nunmehr das Nitrat noch zweimal kristallisiert. Schließlich wurde es wieder als Oxalat gefällt und dieses durch Erhitzen in schwarzes, sehr lockeres Oxyd verwandelt.

Das Präparat B wurde mir freundlichst von Herrn Prof. Prandtl zur Verfügung gestellt. Es war ein Oxyd, das nach der üblichen Methode (Bisulfatschmelze) aus 50 kg Euxenit und Samarskit gewonnen war. Diese Mineralien stammten aus Südnorwegen. Es wurde folgendermaßen weitergereinigt: Das Oxyd wurde in Salpetersäure gelöst und das Uranylnitrat auskristallisiert. Es wurde weitere fünfmal aus reiner verdünnter Salpetersäure umkristallisiert und dann als Uranat mittels reinem Ammoniak gefällt. Dieses Ammoniumuranat wurde dann weiter gereinigt, wie unter Präparat A beschrieben. Die Ätherlöslichkeitsprobe auf die Reinheit des Materials wurde nur mit ca. 10 g Uranylnitrat, das zum Dihydrat im Phosphorpentoxydvakuum entwässert war, aus-

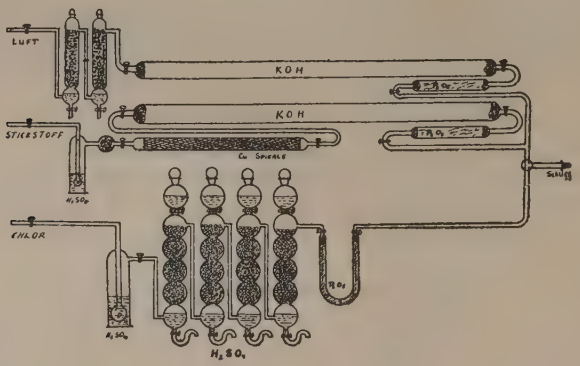
geführt. Das Nitrat löste sich ohne Rückstand und ohne Schichtenbildung. Das ganze Material wurde nicht in Äther gelöst, da die ätherische Lösung von Uranylnitrat beim Abdestillieren des Äthers sehr leicht explodieren kann.

Darstellung des Uranochlorids.

Zur Darstellung des Uranochlorids diente der in der beistehenden Zeichnung in der Ansicht von oben wiedergegebene Apparat; er stellt eine Modifikation des Richardschen Einfüllapparates von Professor Hönigschmid dar.



Mittels des in der Zeichnung ersichtlichen Schliffes wird er an ein Trockensystem angeschlossen, welches je nach der Stellung gewisser Glashähne gestattet, den Apparat mit absolut trockener Luft, Stickstoff oder Chlor zu füllen. (Vide folgende Zeichnung.)



Die mittels der Wasserstrahlpumpe in den Apparat gepreßte Luft wurde zunächst mit alkalischem Permanganat gewaschen, dann durch einen mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure beschickten Trockenturm getrocknet, passierte dann ein 1 m langes, mit geschmolzenem Ätzkali gefülltes Rohr und ein Rohr, das im Sauerstoff sublimiertes Phosphorpentoxyd enthielt. Der Stickstoff wurde zunächst durch eine Waschflasche, die konzentrierte Schwefelsäure enthielt, geleitet, dann durch ein 50 cm langes Rohr, das eine 40 cm lange Kupfernetzspirale enthielt, die mittels eines elektrischen Ofens auf dunkle Rotglut erhitzt war. Hier wurde der Stickstoff von seinem Sauerstoff befreit. Jetzt passierte er ebenfalls ein 1 m langes Rohr mit geschmolzenem Ätzkali gefüllt und ein Rohr mit im Sauerstoff sublimierten Phosphorpentoxyd. Nach jeder Sublimation wurde die Kupfernetzspirale frisch reduziert.

Das Chlor wurde zuerst durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und dann durch ein Trockensystem von vier Glastürmen, die mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure beschickt waren. Hiernach passierte es ein U-Rohr mit im Sauerstoff sublimierten Phosphorpentoxyd gefüllt. Alle Teile dieses Trockenapparates waren aneinandergeschmolzen oder durch lange Glasschliffe verbunden. Gummiverbindungen wurden nur gebraucht, um die gasgefüllten Stahlbomben an den Apparat anzuschließen.

Der Einfüllapparat besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, dem Glasteile A und dem Quarzrohre B mit der Vorlage C. Der Glasteil A dient zur Aufnahme des Wägeglases und dessen Stöpsels; mittels eines breiten Flanschenschliffes wird dieser Teil mit dem Quarzrohre B verbunden, das mit einer seitlichen, sackartigen Ausbauchung versehen ist, die eine Höhe gleich der einfachen und eine Breite gleich der doppelten Rohrweite besitzt; die breiten Wände derselben sind planparallel. Die beiläufigen Dimensionen sind:

Gesamtlänge des Rohres B	ca. 65 cm
Innere Weite	„ 20 mm
Länge der Ausbauchung	„ 18 cm

In dieses Quarzrohr wird ein System von drei Quarzröhren geschoben, die mittels Schliffe miteinander verbunden werden. Dieses Rohrsystem ist in der Zeichnung nochmals für sich allein wiedergegeben. In das Rohr a, welches in der Mitte mit einer Einschnürung versehen ist, wird das mit dem Gemisch von Oxyd und Kohle beschickte Quarzschiffchen eingeschoben. Das Rohr b, welches in dem erwähnten Wägeglas gewogen wird, dient zur Aufnahme des reinen, geschmolzenen Uranochlorids; das Rohr c hat den Zweck, die nicht konden-

sierten Chloriddämpfe in die Vorlage C abzuführen, weshalb es auch bei montiertem Apparat in dieselbe hineinragt.

Zur Ausführung eines Versuches wird zunächst das Quarzröhrchen b in seinem Wägeglas ausgewogen, sodann wird der Apparat in der angedeuteten Weise zusammengesetzt, das Quarzschiffchen mit einem in der Achatschale innig verriebenen Gemisch von einem Teil Zuckerkohle und vier Teilen Oxyd beschickt und in das Rohr a eingeschoben. Der Flanschschliff wird mit syrupösem Phosphorpentoxyd gedichtet, ebenso alle Hähne, welche mit Chlorgas in Berührung kommen. Die Flanschverbindung wird durch starke Metallfedern zusammengehalten, die an dem Glasteil und dem Quarzrohr mittels dort angebrachter Häkchen befestigt werden. Zum Erhitzen des Apparates dienen kleine elektrische Öfen, welche aus verschieden langen Quarzröhren mit Nichromwicklung bestehen und sich leicht der ganzen Länge des Quarzrohres bis zu der Ausbauchung verschieben lassen.

Der so zusammengestellte Apparat wird nun zunächst mit Stickstoff gefüllt und das Quarzrohr von der Ausbauchung an in seiner ganzen Länge erhitzt, um die Substanz zu trocknen. Sodann wird der Stickstoffstrom durch einen Chlorstrom ersetzt und die Öfen so verschoben, daß das ganze Röhrensystem bis auf den Teil d des Rohres a erhitzt werden kann. Der Teil d wurde beständig gekühlt mittels einer Asbestschnur, die um das Quarzrohr B gewunden und durch einen feinen Wasserstrahl naßgehalten war. Die Temperatur des Gemisches wurde auf Gelbglut gesteigert, während die Temperatur des übrigen Rohrsystems nur auf dunkler Rotglut gehalten wurde, um das Kondensieren von Uranochlorid in den Röhren b und c zu vermeiden.

Die Bildung des Uranochlorids beginnt schon bei dunkler Rotglut und wird im Teil d kondensiert. Die Röhren b und c bleiben vollkommen sauber und nur eine geringe Menge des Chlorids sammelt sich in der Vorlage C. In einer Stunde haben sich etwa 4 g Chlorid gesammelt. Nunmehr wird der dritte Ofen ausgeschaltet und weggenommen. Der zweite wird nach rechts verschoben, so daß das gewogene Röhrchen b kalt bleibt und andererseits das Sublimat in d erhitzt wird. Durch Erhitzen auf Rotglut kann das Sublimat aus d nach b destilliert werden. Diese zweite Sublimation wird nun entweder in reinem Chlor, in mit Stickstoff verdünntem Chlor oder in reinem Stickstoff vorgenommen. Um das Chlorid möglichst ohne Verlust und ohne es zu lange hoher Temperatur auszusetzen, zu schmelzen, wird nach Beendigung der Sublimation das ganze Röhrensystem mittels eines, durch die Vorlage C eingeführten Glasstabes, solange noch alle Öfen auf die Höchsttemperatur erhitzt sind, gegen die Ausbauchung zu, vorgeschoben, bis das Röhrchen b samt dem Chlorid an die heißeste Stelle des Apparates

kommt. In wenigen Augenblicken schmilzt das Sublimat zusammen und darauf werden die Öfen sofort abgestellt und fortgezogen. Eine unnötige Überhitzung des Chlorids wird hierdurch vermieden. Das Schmelzen und die Abkühlung wurde immer im Stickstoffstrome bewirkt und der Apparat sodann mit trockener Luft gefüllt. Beim Auseinandernehmen des Röhrensystems wird zunächst die Vorlage C entfernt und nun mittels eines langen, mit einem Häkchen versehenen Glasstabes die einzelnen Schliffe gelöst, wobei ständig ein lebhafter trockener Luftstrom durchgeleitet wird, so daß der Zutritt der Außenluft hinangehalten wird. Das Rohr a wird bis in die Ausbauchung vorgeschoben und durch sanftes Drehen des ganzen Apparates in diese gleiten gelassen. Dann wird das Röhrchen b mit dem geschmolzenen Sublimat in sein Wägeglas geschoben. Durch wiederholtes sanftes Drehen wird nun der Stöpsel aus seiner Nische entfernt und nach zehn Minuten in das Wägeröhrchen geschoben. Der Grund, das Wägeröhrchen erst nach zehn Minuten zu verschließen, ist, dessen Stöpsel gründlichst mit trockener Luft auszuspülen, um so zu vermeiden, daß Chlor in das Wägeröhrchen gelangt. Die ganze Operation nimmt vom Momente des Anheizens an, bis zum Auseinandernehmen des Apparates nicht mehr als drei Stunden in Anspruch. Das Quarzröhrchen wurde nicht vom Uranochlorid angegriffen.

Analysenmethoden.

Das Chlorid wurde in seinem Wägeglas, nachdem es mindestens zwei Stunden im Exsikkator bei der Wage gestanden, mittels Gegengewicht ausgewogen. Der Glasstopfen des Wägeglases war an der Schlifffläche mit einem feinen Einschnitt versehen, welcher einen Druckausgleich im Innern des Wägeglases ermöglichte; dabei schloß er doch so dicht, daß eine Diffusion von Außenluft nicht stattfand, denn während der ganzen, längere Zeit in Anspruch nehmenden Wägung, war nicht die geringste Gewichtsänderung wahrzunehmen, sobald das Wägeglas nach einem, mehrere Minuten langen Verweilen auf der Wagschale einmal zur Gewichtskonstanz gelangt war. Als Gegengewicht diente ein gleiches Wägeglas mit einem, der Form und dem Gewichte des Quarzrohres angepaßten Glasrohr. Schwingungen wurden erst abgelesen, nachdem das Wägeglas eine halbe Stunde auf der Wagschale verweilt hatte.

Zum Auflösen des Chlorids dienten 3 l fassende Erlenmeyerkolben aus Jenaglas mit präzis eingeschliffenen Glasstopfen; in diese wurde ca. 1 l reinstes Wasser gefüllt und nun bei schief gehaltenem Kolben das Quarzröhrchen mit dem Chlorid aus dem Wägeglas ins Wasser

gleiten gelassen. Das Wägeglas wurde natürlich unmittelbar über der Öffnung des Kolbens geöffnet und alle Vorsichtsmaßregeln ergriffen, um zu verhindern, daß das Chlorid mit feuchter Luft in Berührung komme. Während des Untersinkens füllte sich das Quarzrohr infolge seiner engen Öffnung so langsam mit Wasser, daß es schon ganz unter Wasser gesunken war, bevor dieses zum Chlorid gelangte. Die entweichende Luft war somit gezwungen, durch das Wasser zu streichen, wodurch ein Verlust an Chlorwasserstoff, der sich im ersten Momente der Reaktion zwischen Wasser und dem Chlorid entwickeln konnte, vermieden wurde. Das Chlorid löste sich langsam mit grüner Farbe auf. Das Quarzröhrchen, welches mit einem Henkel versehen war, ließ sich leicht mittels eines hakenförmig gebogenen Platindrahtes herausheben und konnte leicht gründlichst gewaschen werden.

Die grüne Uranolösung mußte zunächst zum Uranylsalz oxydiert werden, da sie Silbernitrat zu Metall reduziert. Diese Oxydation wurde nach den Angaben von T. W. Richards für das Bromid mit Wasserstoffsuperoxyd bewirkt. Die zirka dreiprozentige Wasserstoffsuperoxydlösung, deren Gehalt genau bekannt war, wurde im geringen Überschuß abgemessen, auf 100 ccm verdünnt und langsam zu der Uranolösung hinzugefügt, nachdem diese mit 5 ccm reinster Salpetersäure auf 50 ccm mit reinstem Wasser verdünnt, versetzt war.

Nach Richards wird die Oxydation für das Bromid folgendermaßen ausgeführt: Die zirka dreiprozentige Wasserstoffsuperoxydlösung wird auf 100 ccm verdünnt, mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und allmählich der Uranlösung zugefügt. Die Oxydation geht rasch vor sich und die Lösung bleibt dabei vollständig klar. Wird aber das Chlorid in dieser Weise behandelt, dann scheidet sich das ganze Uran als Uranperoxyd aus. Dieses Ausscheiden des Uranperoxyds fand auch statt, wenn man einen Überschuß von Schwefelsäure gebrauchte, und zwar auch, wenn man nicht die ganze berechnete Menge Wasserstoffsuperoxydlösung zugegeben hatte. Bei Zusatz von Salpetersäure vor der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxydlösung, blieb die Lösung vollkommen klar. Die Oxydation geht rasch vor sich, indem die grüne Farbe in das Gelbgrün der Uranylsalze umschlägt.

Da, wie Richards gezeigt hat, bei dieser Oxydation kein Brom verloren geht, ist es auch nicht zu befürchten, daß Chlor verloren gehen könnte.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von Uranochlorid zu Silber wurde das zur Fällung einer genau gewogenen Menge von Uranochlorid benötigte Silber unter Zugrundelegung des internationalen Atomgewichts des Urans genau ausgewogen, in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Kugelkühlrohr in 25 ccm halogenfreier Salpetersäure, die

mit dem gleichen Volumen reinstem Wasser verdünnt war, gelöst und bis zur vollständigen Entfernung der salpetrigen Säure erhitzt. Sodann wurde auf ca. 1000 ccm verdünnt und diese Lösung quantitativ zu der oxydierten Chloridlösung hinzugefügt. Durch mindestens 10 Minuten langes, intensives Schütteln des verschlossenen Kolbens wurde der Niederschlag zusammengeballt und fein verteilt. Der Kolben blieb nun im Dunkelraum unter gelegentlichem wiederholtem Schütteln mindestens 24 Stunden stehen. Dann wurde wieder geschüttelt, auf 0° C eingekühlt und nochmals 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde wieder geschüttelt, um das ausgeschiedene Silberchlorid zu koagulieren und nach weiterem 24 stündigem Stehen wurde die vollkommen klare Lösung zur nephelometrischen Bestimmung von überschüssigen Silber oder Chlorion entnommen. Zum Einkühlen wurden Emailletöpfe benutzt, die mittels schlecht leitendem Isoliermaterial sauber in Holzkisten eingebaut waren und in welchen sich feingemahlenes Eis länger als 24 Stunden hält. Die Lösungen blieben bis zur Beendigung der Titration eingekühlt.

Je nach dem Ausfall der nephelometrischen Prüfung wurden gemessene Mengen verdünnter Standardlösung von Silbernitrat oder Kaliumchlorid zugefügt, um das beobachtete Manko an Silber oder Chlorion auszugleichen. Die nephelometrische Untersuchung wurde so oft wiederholt, bis der Endpunkt der Titration von beiden Seiten erreicht war. Alle diese Operationen, sowie eine folgende Filtration des Chlorsilbers, wurden in der Dunkelkammer bei schwachem Licht vorgenommen.

Bestimmung des Verhältnisses vom Uranochlorid zu Silberchlorid.

Zur Ermittlung dieses Verhältnisses wurde die zu Ende titrierte Analyse mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt, und zwar 0,1 g Ag pro Liter der Lösung. Hierdurch wurde das in Lösung gehaltene Silberchlorid ausgefällt und nach mehrtägigem Stehen und Schütteln, die vollständig klare Flüssigkeit filtriert und durch Wägung des Silberchlorids die Analyse auf gravimetrischem Wege zu Ende geführt. So wurden von ein und derselben Chloridprobe zwei unabhängige Resultate erzielt, die einander kontrollierten. Die Lösung wurde durch Platin-Gooche-Tiegel abfiltriert, durch Dekantation mit eiskaltem Wasser wurde der Niederschlag zehnmal gewaschen, schließlich im Tiegel gesammelt und im elektrisch geheizten Porzellantrockenschrank 15 Stunden bei 300° C getrocknet.

Bei dieser Temperatur und Zeitdauer wurde von dem Silberchlorid jede Spur von Feuchtigkeit abgegeben, denn, wie es zahlreiche Ver-

suche[3]) im Laboratorium zeigten, machte sich beim nachfolgenden Schmelzen des Niederschlags absolut kein Gewichtsverlust bemerkbar.

Nachdem der Tiegel samt Niederschlag 2 Stunden im Exsikkator neben der Wage gestanden, wurde er zur Wägung gebracht.

Das im Waschwasser gelöste Silberchlorid wurde, wie unten beschrieben, bei jeder Analyse bestimmt und zu dem Gewichte des gewogenen Silberchlorids addiert.

Das Waschwasser wurde gesondert gesammelt und gemessen. Der entleerte Fällungskolben wurde mit 15 ccm destilliertem Ammoniak ausgespült, um eventuell zurückgebliebene Spuren AgCl zu lösen und das abgemessene Waschwasser in den Kolben zu dem Ammoniak gegossen. Schließlich setzte man noch soviel einer Silberlösung 1:100 hinzu, daß die Silberionenkonzentration 0,1:1000 betrug. Die so hergestellte Lösung war vollkommen klar. Die Vergleichslösung wurde folgendermaßen hergestellt:

In einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt gab man zu etwas reinstem Wasser 1 ccm einer Kaliumchloridlösung, die einer Silberlösung von 0,1 g Ag : 1000 ccm äquivalent war, fügte 1 ccm einer Silberlösung 1 : 100 hinzu und löste das entstandene Chlorsilber durch Zufügen von 1 ccm konzentriertem reinstem Ammoniak. Nach dem Auffüllen bis zur Marke erhielt man so eine Standardlösung, die im Liter 1,33 mg Chlorsilber neben überschüssigem Silber enthielt, also ähnliche Verhältnisse bot, wie sie in dem zu untersuchenden Waschwasser vorlagen. Gleiche Mengen von Waschwasser und Standardlösung wurden nach dem Ansäuern mit je 1 ccm reinster Salpetersäure im Nephelometer verglichen. Nach ungefähr 2 Stunden war ähnlich wie bei den Titrationen Gleichgewicht erreicht. Je nach dem Ausfall des Vergleichs wurden in gleicher Weise Standards von höherer oder niedrigerer Konzentration hergestellt, bis Übereinstimmung der Trübungen mit denen des Waschwassers erreicht war. Aus den bekannten Konzentrationen der Vergleichslösung und dem Volumen des Waschwassers, ließ sich die Menge des in demselben gelösten Chlorsilbers berechnen.

Wage und Wägung.

Zur Ausführung der Wägungen diente eine sehr zuverlässige Wage von Kaiser und Sievers in Hamburg. Mit Hilfe eines Mikroskopes lassen sich an einer am Zeiger befestigten, also schwingenden Skala

[3]) O. Hönigschmid, E. Zintl und M. Linhard, Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 136 (1924).

hunderstel Milligramm in ganzen Graden ablesen, tausendstel Milligramm schätzen. Außer hoher Empfindlichkeit besitzt die Wage dauernde Konstanz. Dank ihrem kurzen Balken arbeitet die Wage sehr schnell. Einkerbungen des Wagebalkens ermöglichen ein präzises Aufsetzen des Reiters. Der Reiter wiegt 0,5 mg und eine Verschiebung desselben von einer Einkerbung, entspricht also einem Gewichtsunterschied von 0,1 mg. Der nach der Methode von T. W. Richards[4]) geeichte Gewichtssatz bestand aus vergoldetem Messing. Zahlen waren in die Gewichte nicht eingraviert oder eingestanzt, da sie unnötig sind und nur Veranlassung zur Ansammlung von Schmutz geben. Die gleichen Gewichtsstücke waren durch ganz flache, kleine Vertiefungen voneinander unterschieden. Die Wägeröhrchen und Platintiegel, sowohl als ihre Gegengewichte, blieben eine halbe Stunde auf der Wage stehen, damit sich die Wasserhaut ausbilden konnte, dann erst wurden die Schwingungen abgelesen, bis zwei aufeinanderfolgende Schwingungen um nicht mehr als zweitausendstel Milligramm differierten.

Sämtliche Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert und dafür war die Kenntnis des spez. Gewichts von Uranochlorid notwendig. Da es unbekannt war, wurde seine Dichte durch Verdrängung von Xylol im Pyknometer bestimmt. Es wurde ein Pyknometer verwendet, wie es Hönigschmid[5]) [6]) zur Bestimmung der Dichte des Thoriumbromids benutzte.

Das Chlorid wurde wie gewöhnlich hergestellt und in einem Wägeröhrchen gewogen, worauf zwei gut eingeschliffene Stopfen paßten, der eine von gewöhnlicher Form, der andere hingegen ein Hohlstopfen mit zwei angeschmolzenen Kapillarröhrchen, vermittels derer das Wägeglas mit Xylol gefüllt werden konnte. Die Stopfen waren, wie bei Pyknometern üblich, entsprechend stark konisch, um die Sicherheit zu bieten, daß sie immer an dem gleichen Punkte stehen bleiben.

Nach der wie gewöhnlich ausgeführten Wägung des Chlorids wurde der Stopfen entfernt, das Wägeglas bis zum Schliff mit Xylol, welches über Natrium destilliert war, gefüllt und der Röhrenstopfen, nachdem er mit ein wenig sirupöser Phosphorsäure, die zum Dichten diente, gewogen war, eingesetzt. Sodann wurde das gefüllte Pyknometer in einen Vakuumexsikkator gebracht und dieser evakuiert, um die in den Sprüngen des geschmolzenen Chlorids festgehaltene Luft zu entfernen. Die Justierung erfolgte dann bei konstanter Temperatur im Thermostaten.

---

[4]) T. W. Richards, Am. Chem. Soc. Bd. 22 S. 144 (1900) und Zeitschr. f. Phys. Chem. Bd. 33 S. 605 (1900).

[5]) Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften Wien, Math.-naturw. Klasse Bd. CXXIII Abt. IIa, Okt. 1914.

[6]) Baxter und Hines, Am. Chem. J. 31, 220 (1904).

Die Dichte des Xylols wurde in dem oben beschriebenen Pyknometer zu 0,854 auf Wasser bei 4° C bezogen, ermittelt.

Temperatur	Gewicht des geschmolzenen UCl_4 im Vakuum	Gewicht des verdrängten Xylols im Vakuum	Spezifisches Gewicht des Xylols bezogen auf Wasser bei 4° C	Spezifisches Gewicht des UCl_4 bezogen auf Wasser bei 4° C
25° C	4,14904	0,74600	0,854	4,75
25° C	5,97485	1,08265	0,854	4,70
			Mittel	4,725

Das spezifische Gewicht des Uranochlorids ist demnach gleich 4,73, bezogen auf Wasser von 4° C.

Folgende Vakuumkorrekturen wurden in Rechnung gesetzt:

	Spezifisches Gewicht	Vakuumkorrektur für 1 g UCl_4
Gewichte	8,30	—
UCl_4	4,73	+ 0,000010
Ag	10,49	— 0,000031
AgCl	5,60	+ 0,000068

Resultate der Analysen.

Es bleibt nun die Frage, ob in der weiter oben geschilderten Weise ein einheitliches Chlorid erhalten werden könne. Zwei Fehlerquellen muß man vor allem berücksichtigen. Entweder konnte neben dem Tetrachlorid ein höheres Chlorid entstehen oder durch Dissoziation ein Trichlorid. Höhere Uranchloride sind wohl bekannt, aber unter den Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, war es nicht zu befürchten, daß sie entstehen könnten[7]).

Das Uranpentochlorid ist oberhalb 120° C unbeständig und zerfällt in $UCl_4 + Cl_2$; diese Dissoziation ist bei 235° C vollständig[8]). Doch konnte es immerhin geschehen, daß das geschmolzene Chlorid etwas Chlor in fester Lösung zurückbehält.

Das Urantrichlorid entsteht aus dem Tetrachlorid durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur. Eine Dissoziation des Tetrachlorids beim Erhitzen desselben im Stickstoffstrom ist jedoch nicht für unmöglich anzunehmen.

[7]) Gmelin-Kraut Bd. 3 S. 1114 (Roscoe).
[8]) loc. cit.

Zur Aufklärung dieser Frage wurden verschiedene Analysenserien ausgeführt.

1. Das erste Sublimat des Uranochlorids wurde ein zweites Mal im reinsten Stickstoffstrom destilliert, geschmolzen und erstarren gelassen. Es wurde bei der Abkühlung kein Spratzen beobachtet. Hier schien die Gefahr wohl ausgeschlossen, daß überschüssiges Chlor in der Schmelze zurückgehalten war. Andererseits zeigte es sich, daß das Chlorid bei der Sublimation im Stickstoff in geringer Masse dissoziiert unter Bildung von Trichlorid, das bei der angewandten Versuchstemperatur nicht flüchtig ist und als Rückstand in der Röhre a zurückbleibt.

Das in dem Quarzröhrchen b gesammelte Tetrachlorid war wohl als reine und einheitliche Substanz anzusehen. Beim Schmelzen des Sublimats wurde ein Überhitzen vermieden, so daß die Gefahr einer Dissoziation des Tetrachlorids in dem Röhrchen b soweit wie möglich vermieden wurde. Daß der bei der Sublimation des Chlorids im Stickstoffstrom zurückbleibende Rückstand wirklich Trichlorid ist, zeigte sich daraus, daß es sich durch Erhitzen im Chlorstrom vollständig verflüchtigen ließ.

2. Bei der Herstellung des Uranochlorids für die zweite Versuchsreihe wurde ein zweites Mal im reinen Chlorstrom destilliert, im Stickstoff- oder verdünnten Chlorstrom geschmolzen und im reinen Stickstoffstrom erstarren gelassen. Während des Erstarrens wurde nur bei Mengen von 4 bis 5 g Substanz ein Spratzen beobachtet, was vermuten läßt, daß von dem geschmolzenen Chlorid Chlor gelöst, jedoch beim Abkühlen wieder abgegeben wird. Bei der zweiten Sublimation im Chlorstrom hinterließ das Chlorid keine Spur von einem Rückstand.

3. Bei der Herstellung des Uranochlorids für diese Analysenserie wurde eine zweite Sublimation im mit Stickstoff verdünnten Chlor vorgenommen, im reinen Stickstoffstrom geschmolzen, erstarren gelassen, wieder geschmolzen und nun im Stickstoffstrom abkühlen gelassen. Bei der ersten Schmelzung wurde auch ein Spratzen beabachtet, aber nicht bei der zweiten, so daß man auch hier annehmen kann, daß etwaiges gelöstes Chlor wieder ganz ausgetrieben wurde.

Die Analyse der drei Serien ergaben dasselbe Resultat.

I. Analysenserie.

Verhältnis von Uranochlorid zu Silber.

Ag = 107,88 Cl = 35,457

Nummer der Analyse	Uran-präparat	Gewicht des geschmolzenen UCl_4 im Vakuum	Gewicht des Silbers im Vakuum	$\frac{UCl_4}{4\,Ag}$	Atomgewicht des Urans
1	A	1,86485	2,11805	0,880456	238,106
2	A	2,49763	2,83641	0,880560	238,151
3	A	4,75974	5,40512	0 880598	238,168
9	A	4,97877	5,65443	0,880507	238,126
10	A	4,90253	5,56780	0,880514	238,131
11	B	3,09615	3,51621	0,880536	238,141
12	B	2,61129	2,96561	0 880523	238,135
13	B	3.28471	3,73029	0,880550	238,147
			Mittel	0,880535	238,140

Verhältnis von Uranochlorid zu Silberchlorid.

Ag = 107,88 Cl = 35,457

Nummer der Analyse	Uran-präparat	Gewicht des geschmolzenen UCl_4 im Vakuum	Gewicht des Silberchlorids im Vakuum	$\frac{UCl_4}{4\,AgCl}$	Atomgewicht des Urans
1a	A	1,86485	2,81388	0,662732	238,148
2a	A	2,49763	3,76860	0,662747	238,157
3a	A	4,75974	7,18174	0,662755	238,161
9a	A	4,97877	7,51270	0,662712	238,137
10a	A	4,90253	7,39765	0,662714	238,138
11a	B	3,09615	4,67190	0,662717	238,139
13a	B	3,28471	4,95638	0,662723	238,143
			Mittel	0,662728	238,146

Bei dieser Analysenserie war die Möglichkeit vorhanden, daß sich Spuren von Trichlorid mit dem Tetrachlorid kondensiert hatten und man deshalb diese Werte als Maximum betrachten muß, oberhalb welches der wahre Werte des Atomgewichtes des Urans nicht liegen kann.

Die Bestimmung des Verhältnisses von Uranochlorid zu Silber ergibt somit als Mittel von acht Analysen, ausgeführt mit zwei verschiedenen Uranpräparaten, einen Atomgewichtswert für Uran von U = 238,140 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm$ 0,0064.

Im ganzen verbrauchten 27,99567 g Uranochlorid zur Fällung des Chlorions 31,79392 g Silber. Hieraus berechnet sich das Verhältnis $UCl_4 : 4Ag$ zu 0,880535 entsprechend dem Atomgewicht U = 238,140.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen 1 : 2,67
Maximale Abweichung der Einzelresultate . . . . 2,50 : 10000
Mittlerer Fehler der Einzelresultate . . . . . 0,70 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes . . . . . 0,26 : 10000

Die Ermittlung des Verhältnisses von Uranochlorid zu Silberchlorid führt als Mittel von sieben Analysen zu dem Atomgewichtswert U = 238,146 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm$ 0,0036.

Es gaben insgesamt 25,38438 g Uranochlorid bei der Fällung mit überschüssigem Silberion 38,30285 g Silberchlorid. Daraus berechnet sich das Verhältnis $UCl_4 : 4AgCl$ zu 0,662728 und das Atomgewicht U = 238,146.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen 1 : 2,67
Maximale Abweichung der Einzelresultate . . . . . 1 : 10000
Mittlerer Fehler der Einzelresultate . . . . . 0,38 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes . . . . . 0,15 : 10000

Als Gesamtmittel der 15 Einzelbestimmungen ergibt sich somit das Atomgewicht des Urans zu 238,143.

II. Analysenserie.

Verhältnis von Uranochlorid zu Silber.

Ag = 107,88 Cl = 35,457

Nummer der Analyse	Uranpräparat	Gewicht des geschmolzenen UCl_4 im Vakuum	Gewicht des Silbers im Vakuum	$\frac{UCl_4}{4\,Ag}$	Atomgewicht des Urans
4	A	3,36146	3,81768	0,880498	238,124
5	A	3,48180	3,95413	0,880547	238,146
6	A	3,05228	3,46649	0,880510	238,130
7	A	2,23307	2,53616	0,880492	238,122
8	A	2,87576	3,26616	0,880471	238,113
17	B	5,17799	5,88081	0,880489	238,121
18	B	6,06599	6,88877	0,880562	238,152
19	B	5,35148	6,07749	0,880541	238,143
			Mittel	0,880520	238,134

Verhältnis von Uranochlorid zu Silberchlorid.

Ag = 107,88 Cl = 35,457

Nummer der Analyse	Uran-präparat	Gewicht des geschmolzenen UCl_4 im Vakuum	Gewicht des Silberchlorids im Vakuum	$\frac{UCl_4}{4\,AgCl}$	Atomgewicht des Urans
4a	A	3,36146	5,07211	0,662734	238,149
5a	A	3,48180	5,25351	0,662756	238,162
6a	A	3,05228	4,60579	0,662704	238,132
7a	A	2,23307	3,36983	0,662665	238,110
8a	A	2,87576	4,33961	0,662677	238,117
17a	B	5,17799	7,81333	0,662712	238,137
18a	B	6,06599	9,15306	0,662728	238,146
19a	B	5,35148	8,07478	0,662740	238,153
			Mittel	0,662720	238,140

Hier war die Möglichkeit vorhanden, daß das so dargestellte Chlorid noch Spuren von Chlor gelöst enthielt, wodurch eine Erniedrigung des Atomgewichtes bewirkt würde. Die erhaltenen Analysenwerte wären also zu niedrig. Es zeigte sich jedoch, daß die erhaltenen Werte mit denen der ersten Serie völlig übereinstimmen und man deshalb annehmen muß, daß kein Chlor nach der Schmelzung im Stickstoffstrom gelöst blieb. Hierbei verhält sich das Uranchlorid ähnlich wie das Thorbromid[9]), das auch dieselben Atomgewichtswerte ergab, ob es nun im Stickstoffstrom oder im Bromstrom umsublimiert wurde. Dabei verhält es sich aber anders wie das Uranobromid[10]), das ein höheres bzw. ein niedrigeres Atomgewicht ergibt, je nachdem es im Stickstoff- oder Bromstrom umsublimiert wird.

Die Bestimmung des Verhältnisses von Uranochlorid zu Silber ergibt somit als Mittel von acht Analysen einen Atomgewichtswert für Uran von U = 238,134 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0,0033.

Insgesamt verbrauchten 31,59 983 g Uranochlorid zur vollständigen Fällung des Chlorions 35,88 769 g Silber. Hieraus berechnet sich das Verhältnis $UCl_4 : 4Ag$ zu 0,880 520 entsprechend dem Atomgewicht 238,134.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen 1: 2,72
Maximale Abweichung der Einzelresultate 1,7: 10000
Mittlerer Fehler der Einzelresultate 0,56: 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes 0,21: 10000

[9]) O. Hönigschmid loc. cit.
[10]) O. Hönigschmid loc. cit.

Die Ermittlung des Verhältnisses von Uranochlorid zu Silberchlorid führt als Mittel von acht Analysen zu dem Wert U = 238,138 mit einer mittleren Abweichung des Mittels von ± 0,004.

Es gaben insgesamt 31,59983 g Uranochlorid 35,88769 g Silberchlorid bei der Fällung mit überschüssigem Silberion. Hieraus berechnet sich das Verhältnis UCl_4: 4 AgCl zu 0,662720 entsprechend dem Atomgewicht 238,141.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1 : 2,72
Maximale Abweichung der Einzelresultate	2,2 : 10000
Mittlerer Fehler der Einzelresultate	0,7 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwerts	0,26 : 10000

III. Analysenserie.

Verhältnis von UCl_4 : 4 Ag.

Ag = 107,88 Cl = 35,457

Nummer der Analyse	Uranpräparat	Gewicht des geschmolzenen UCl_4 im Vakuum	Gewicht des Silbers im Vakuum	$\frac{UCl_4}{4\,Ag}$	Atomgewicht des Urans
14	B	4,59686	5,22090	0,880472	238,113
15	B	3,94272	4,47757	0,880549	238,147
16	B	3,68049	4,17994	0 880513	238,131
			Mittel	0,880509	238,129

Verhältnis von Uranochlorid zu Silberchlorid.

Ag = 107,88 Cl = 35,457

Nummer der Analyse	Uranpräparat	Gewicht des geschmolzenen UCl_4 im Vakuum	Gewicht des Silberchlorids im Vakuum	$\frac{UCl_4}{4\,AgCl}$	Atomgewicht des Urans
14 a	B	4,59686	6,93657	0,662699	238,129
15 a	B	3,94272	5,94951	0,662697	238,128
16 a	B	3,68049	5,55357	0,662725	238,144
			Mittel	0,662707	238,134

Da bei dieser Serie im sehr verdünnten Chlorstrom umsublimiert wurde, war es kaum zu erwarten, daß sich noch gelöster Chlor in dem Uranochlorid befinden würde. Dennoch wurde ein Spratzen bei Analyse 14 und 15 wahrgenommen und deshalb wurde ein zweites Mal im Stickstoffstrom geschmolzen, um zu beobachten, ob ein anderer Wert sich für

das Atomgewicht ergeben würde. Bei Analyse Nr. 16 wurde kein Spratzen beobachtet und auch deshalb nur einmal geschmolzen. Wie man aus der Tabelle ersieht, gaben die drei Analysen übereinstimmende Werte, nicht nur unter sich selbst, sondern auch mit denen der ersten zwei Serien.

Das ermittelte Verhältnis von UCl_4: Ag ergibt als Mittel von drei Analysen einen Atomgewichtswert U = 238,129 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm$ 0,01. 12,22007 g UCl_4 verbrauchten 13,87841 g Ag entsprechend dem Verhältnis UCl_4: 4 Ag = 0,880509 und dem Atomgewicht U = 238,129.

Das Verhältnis UCl_4: 4 AgCl ergibt als Mittel von drei Analysen ein Atomgewicht für Uran von 238,134 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm$ 0,0077.

12,22007 g UCl_4 gaben bei der vollständigen Fällung mit Silberion 18,43965 g AgCl.

Hieraus berechnet sich das Verhältnis UCl_4: 4 AgCl zu 0,662707 entsprechend dem Atomgewicht 238,134.

Als Gesamtmittel der sechs Einzelbestimmungen ergibt sich somit ein Atomgewichtswert von Uran zu 238,132.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde in einem Quarzapparat durch Erhitzen eines Gemisches von Uranoxyd und Kohle im Chlorstrom, Uranotetrachlorid hergestellt. Das Chlorid wurde ein zweites Mal im Chlor-, chlorverdünnten oder reinen Stickstoffstrom umsublimiert und im reinen Stickstoffstrom geschmolzen. Das in einem geeigneten Quarzröhrchen gesammelte Chlorid konnte dann, ohne an die Außenluft gebracht zu werden, im trockenen Luftstrom in sein Wägeglas eingeschlossen und zur Wägung gebracht werden.

Es wurde dann gezeigt, daß Uranochlorid, welches im Chlorstrom umsublimiert war, Chlor aufgelöst hatte, aber nach der Schmelzung im Stickstoffstrom unter Spratzen es wieder vollständig abgegeben hatte.

Andererseits wurde gezeigt, daß Uranotetrachlorid bei der Sublimation im Stickstoffstrom partiell dissoziiert zu Urantrichlorid und Chlor. Das Trichlorid bleibt als nicht flüchtiger Rückstand im Destillationsgefäß zurück.

Insgesamt verbrauchten 71,81557 g Uranochlorid 81,56002 g Silber, entsprechend dem Verhältnis UCl_4: 4 Ag = 0,880524 und dem Atomgewicht U = 238,136.

69,20428 g desselben Chlorids gaben 104,42452 g Silberchlorid, entsprechend dem Verhältnis $UCl_4 : 4\,AgCl$ von 0,662721 und dem Atomgewicht U = 238,142.

Als Gesamtmittel der 37 Einzelbestimmungen ergibt sich somit ein Atomgewichtswert für das Uran von 238,139.

Diesem Wert U = 238,139 stehen gegenüber die beiden von O. Hönigschmid[11] [12]) in zwei Untersuchungen durch Analyse des UBr_4 bestimmten Atomgewichte 238,175 bzw. 238,159, die um 0,035 und 0,020 Einheiten höher sind. Hönigschmid sieht seine Werte als Maxima an, oberhalb welcher das wahre Atomgewicht des Urans kaum liegen dürfte, da das analysierte Bromid wohl spurenweise zu Tribromid dissoziiert sein, aber keineswegs überschüssiges Brom enthalten konnte, das allein seine Depression des Atomgewichtes bewirken würde.

Es hatte sich bei Hönigschmids Untersuchung gezeigt, daß Uranobromid, das im Bromstrom sublimiert und geschmolzen wurde, beim Erstarren immer die Erscheinung des Spratzens zeigte, also offenbar im Schmelzfluß überschüssiges Brom löste, das beim Abkühlen teilweise wieder abgegeben wurde. Das so behandelte Bromid ergab als Atomgewicht des Urans den niedrigen Wert 238,09, der als ein Minimum anzusehen ist, da das analysierte Bromid offenbar noch freies Brom gelöst enthielt. Wurde hingegen die Sublimation und der Schmelzprozeß in reinem Stickstoff vorgenommen, so stieg das Atomgewicht auf 238,18 und es hinterblieb bei der Sublimation immer ein unsublimierbarer Rückstand von Tribromid, ein Zeichen dafür, daß eine Dissoziation bei der angewandten Temperatur stattgefunden hatte. Ob nun bei der Kondensation aus der Dampfphase, in welcher ja auch Dissoziation stattfinden konnte, eine quantitative Rückbildung des UBr_4 erfolgte, blieb unbewiesen. Diese Unsicherheit haftet dem durch Analyse des Tetrabromids ermittelten Atomgewichtswerte an.

Das Chlorid scheint unter den geschilderten Versuchsbedingungen weit beständiger zu sein als das Bromid. Änderungen der Versuchsbedingungen in weiten Grenzen üben keinen Einfluß auf die Höhe des Atomgewichtswertes aus. Das Atomgewicht blieb immer das gleiche, ob nun das Chlorid in reinem Stickstoff oder in mit Stickstoff verdünntem Chlor sublimiert und geschmolzen wurde. Wir sind daher geneigt, das durch Analyse des UCl_4 bestimmte Atomgewicht U = 238,14, das gleichzeitig das arithmetische Mittel zwischen den beiden von Hönigschmid gefundenen Grenzwerten 238,09 und 238,18 darstellt, als den wahrscheinlichsten Wert für das Atomgewicht des Urans anzusehen.

---

[11]) O. Hönigschmid, Monatshefte für Chemie 36, 1915, S. 51.
[12]) O. Hönigschmid, Zeitschr. für Elektrochemie Bd. 20, 1904.

Lebenslauf.

Ich, Wolfgang Eugen Schilz, bin geboren zu Kingwilliamstown K. P. Südafrika, am 19. Dezember 1899 als Sohn des Chemikers Eugen Schilz. Nach Absolvierung der Volksschule zu Pretoria erwarb ich Ende des Jahres 1917 durch Privatstudium das Reifezeugnis der Universität vom Kap der Guten Hoffnung. Nach weiterem vierjährigen Privatstudium und teilweiser Besuchung der Transvaal University College, wo ich mich dem Studium der Chemie, Botanik, Physik und Geologie widmete, erwarb ich Ende 1921 den Grad eines „Baccalaureus Scientiae" der Universität von Südafrika. Im Januar 1922 wurde ich Assistent in Chemie an der Transvaal University College, wo ich Chemie weiter studierte unter Leitung von Prof. Dr. Phil. D. F. Malherbe und Prof. Dr. F. J. Tromp. Im Dezember 1923 erwarb ich den Grad eines „Magister Scientiae" der Universität von Südafrika und zugleich ein Stipendium, das „Grey Memorial Scholarship" für Übersee-Studium. Im Jahre 1924 arbeitete ich weiter als Assistentlektor in Chemie zu Pretoria und begab mich Ende 1924 nach der Royal College of Science, London, wo ich unter Leitung von Prof. Dr. F. Harwood im Laboratorium von Prof. Dr. H. B. Baker eine Geo-Chemische Arbeit ausführte und das Diplom der Imperial College of Science and Technology erwarb. Während dieser Zeit wurde ich auch aufgenommen als Mitglied der Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland. Im Oktober 1925 kam ich nach München, um mich weiter in Chemie auszubilden.

Dank der freundlichen Erlaubnis des Geheimrats Prof. Dr. H. Wieland und des Professors Dr. O. Hönigschmid, konnte ich mich im Dezember 1925 für das Doktorandum-Examen melden. Ich begann nach den Weihnachtsferien 1925 die Vorarbeiten zu vorliegender Dissertation.